

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-55707

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01C 7/04				
C08K 3/16				
5/524	KLB			
C08L 77/00	KKQ			
H05B 3/56		B 7512-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平6-190771

(22) 出願日 平成6年(1994)8月12日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 岸本 良雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 小原 和幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高分子感温体、その製造方法および感熱ヒータ線

(57) 【要約】

【目的】 優れた耐熱性を有し、高いサーミスタB定数  
をもち、直流分極による経時変化をしない高分子感温体  
を提供する。

【構成】 酸化防止剤として亜燐酸エステルを含有する  
熱安定性ナイロン12組成物中に、難溶性ルイス酸金属  
イオン発生剤と、前記ルイス酸金属イオンを含む相溶性  
導電付与剤とを含み、前記ナイロン12組成物中で前記  
ルイス酸金属イオンにアミド基が配位してなる高分子感  
温体。また、熱安定性ナイロン12組成物が、ナイロン  
12よりガラス転移点が30℃以上低いポリアミド変性  
体を10～50重量%含んでなる高分子感温体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化防止剤として亜リン酸エステルを含有する熱安定性ナイロン 1 2 組成物中に、難溶性ルイス酸金属イオン発生剤と、前記ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤とを含み、前記ナイロン 1 2 組成物中で前記ルイス酸金属イオンにアミド基が配位してなることを特徴とする高分子感温体。

【請求項 2】 難溶性ルイス酸金属イオン発生剤が、金属カルボン酸塩、金属水酸化物およびリン酸金属塩よりなる群から選ばれた化合物の粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の超微粒子よりなり、ナイロン 1 2 マトリクスとの界面でルイス酸金属イオンが微量可溶化されてなる請求項 1 に記載の高分子感温体。

【請求項 3】 相溶性導電付与剤が、フェノール化合物のルイス酸金属塩あるいはルイス酸金属のヨウ化物である請求項 1 に記載の高分子感温体。

【請求項 4】 熱安定性ナイロン 1 2 組成物が、ナイロン 1 2 よりガラス転移点が  $30^\circ\text{C}$  以上低いポリアミド変性体を  $10 \sim 50$  重量% 含んでなる請求項 1 に記載の高分子感温体。

【請求項 5】 ポリアミド変性体が、ナイロン  $n$  ( $n$  : 8 以上の数字) の繰り返し単位中に  $N$ -アルキル置換アミド基あるいは  $N$ -アルコキシ置換アミド基を有する重合体であり、この置換基成分を熱安定性ナイロン 1 2 組成物中に  $10 \sim 50$  モル% (モル% : 置換基成分の全アミド基に対する%) 含んでなる請求項 4 に記載の高分子感温体。

【請求項 6】 熱安定性ナイロン 1 2 組成物が、ヒドロキシ安息香酸エステル構造単位を有する化合物を含有し、ナイロン 1 2 より  $30^\circ\text{C}$  以上低いガラス転移点を有する請求項 1 に記載の高分子感温体。

【請求項 7】 一方がヒータ線を兼用する一対の金属線電極、および前記金属線電極間に介在させた高分子感温体層からなり、前記高分子感温体層が請求項 1 に記載の高分子感温体からなり、その高分子感温体中のルイス酸金属イオンが、ニッケル、クロムおよび亜鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属のイオンであり、かつ正の電界が印加される側の金属線電極は少なくともその表面が前記ルイス酸金属イオンと同一の金属元素で構成されている感温ヒータ線。

【請求項 8】 酸化防止剤として亜リン酸エステルを含有する熱安定性ナイロン 1 2 組成物中に、難溶性ルイス酸金属イオン発生剤と、前記ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤とを含有してなる高分子感温体の製造方法であって、前記難溶性ルイス酸金属イオン発生剤と、前記ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤との共沈粉体を前もって形成し、次いでナイロン 1 2 と前記亜リン酸エステルと前記共沈粉体とをミキサーにて混合した後、押し出し機にて前記ナイロン 1 2 の熔融温度で混練して樹脂組成物ベレットを形成することを特徴とする高

分子感温体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主に電気採暖器具の線状温度センサとして用いられる高分子感温体およびその製造方法に関するものである。この高分子感温体は、電気カーペット、床暖房、電気毛布などの電気暖房器具の温度センサや感熱ヒータ線に利用される。本発明は、またそのような電気暖房器具の感熱ヒータ線に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電気毛布、電気カーペット等の電気採暖器具に用いる温度制御方式には、可撓性線状の温度検知線とヒータ線という別個の二本の線を用いる二線式方式と、これらを一体化した感熱ヒータ線を用いる一線式方式とがある。これらの温度制御方式は、高分子感温体を温度センサ材料として使い、広い面積中の局所過熱を優先的に検出する方法として、国内における布製電気採暖器具のほとんどに採用されている。ここに用いる温度センサは、スパイラル状にした一対の電極線間に高分子感温体を配設して構成された可撓性電線で、その長さ方向に一並列等価回路を持つセンサである。一方、ヒータはその線の長さ方向に通電加熱されヒータとされている。

【0003】 これらの中でも一線式方式は、採暖機器内に一本の感熱ヒータ線を配線すればよいという特徴を持ち、それ一本で温度検知機能のほかヒータや保安用温度ヒューズの機能も兼ねている。この一線式方式に用いる高分子感温体には、上記の温度ヒューズ機能の他に、高い耐熱性が要求され、高性能なセンサ材料が望まれていた。そこで、例えば、ヨウ化亜鉛を添加した高分子感温体 (特開昭 58-215449 号公報)、ヨウ化ニッケル、ヨウ化コバルトなどを添加した高分子感温体 (特開昭 60-106101~106106 号公報) などが提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、高分子感温体には、1) 優れた耐熱性のほか、2) 高いサーミスタ  $B$  定数をもつこと、3) 直流分極による経時変化をしないこと、が要求されているが、上記引例はこれらの特性をすべて満足する材料ではなく、より優れた材料が望まれていた。本発明は、上記の要求を満たす優れた温度センサ材料を提供することを目的としている。また、本発明は、低温特性の改善された高分子感温体を提供することを目的としている。さらに、本発明は、そのような優れた高分子感温体を用いた感熱ヒータ線を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の高分子感温体は、酸化防止剤として亜リン酸エステルを含有する熱安定性ナイロン 1 2 組成物中に、難溶性ルイス酸金属イオン

10

20

30

40

50

発生剤と、前記ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤とを含み、前記ナイロン 1 2 組成物中で前記ルイス酸金属イオンにアミド基が配位した構成を有する。ここで、難溶性ルイス酸金属イオン発生剤は、金属カルボン酸塩、金属水酸化物および燐酸金属塩よりなる群から選ばれる化合物の粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の超微粒子よりなり、ナイロン 1 2 マトリクスとの界面でルイス酸金属イオンが微量可溶化されるものが好ましい。また、相溶性導電付与剤としては、フェノール化合物のルイス酸金属塩あるいはルイス酸金属のヨウ化物であることが好ましい。

【0006】さらに、本発明に用いる熱安定性ナイロン 1 2 組成物は、ナイロン 1 2 よりガラス転移点が  $30^\circ\text{C}$  以上低いポリアミド変性体を  $10 \sim 50$  重量% 含んでなることが好ましい。そのポリアミド変性体は、ナイロン  $n$  ( $n: 8$  以上の数字) の繰り返し単位中に  $N$ -アルキル置換アミド基あるいは  $N$ -アルコキシ置換アミド基を有する重合体であることが好ましく、この置換基成分を熱安定性ナイロン 1 2 組成物中に  $10 \sim 50$  モル% (モル% : 置換基成分の全アミド基に対する%) 含んでなることが好ましい。また、熱安定性ナイロン 1 2 組成物が、ヒドロキシ安息香酸エステル構造単位を有する化合物を含有し、ナイロン 1 2 より  $30^\circ\text{C}$  以上低いガラス転移点を有することが好ましい。

【0007】本発明の感熱ヒータ線は、一方がヒータ線を兼用する一対の金属線電極、および前記金属線電極間に介在させた高分子感温体の層からなり、その高分子感温体中のルイス酸金属イオンが、ニッケル、クロムおよび亜鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属のイオンであり、かつ正の電界が印加される側の金属線電極は少なくともその表面が前記ルイス酸金属イオンと同一の金属元素で構成されている。ここに用いる具体的な好ましい金属線電極としては、亜鉛被覆銅線、ニッケル被覆銅線、クロム被覆銅線、真鍮、 $\text{Cu-Zn}$  合金などがある。

【0008】本発明の高分子感温体の製造方法は、難溶性ルイス酸金属イオン発生剤と、ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤との共沈粉体を前もって形成し、次いでナイロン 1 2 と酸化防止剤の亜燐酸エステルと前記共沈粉体とをミキサーにて混合した後、押し出し機にて前記ナイロン 1 2 の熔融温度で混練して樹脂組成物ペレットを形成するものである。

【0009】

【作用】上記構成よりなる本発明の高分子感温体は、極めて優れた耐熱寿命特性を有するものである。酸化防止剤としての亜燐酸エステルは、熱安定性をナイロン 1 2 組成物に与える。本発明におけるルイス酸金属イオンとは、ルイス酸の性質を有する金属イオンで、電子対受容性を有し、ルイス塩基から不対電子を受容して配位結合を形成する性質を有する。ルイス酸としては、一般に  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$  な

どの金属ハロゲン化物が最もよく知られ、中心金属が電子対を受容する性質を有する。トリメチルホウ素のような有機金属のルイス酸も各種ある。本発明におけるルイス酸金属イオンとしては、ニッケル、クロムおよび亜鉛よりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属のイオンであることが好ましい。明確には解っていないが、ルイス酸金属イオンの酸性度は強い方が好ましく、原子価は混合原子価金属の方が好ましいと考えられる。

【0010】ナイロン 1 2 組成物は、アミド基間の強い水素結合により自己分子鎖間の凝集力の方が強く、これに相溶性を有するものは少ない。しかし、ナイロン 1 2 マトリクスに相溶する塩をルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤として選択することにより、ナイロン 1 2 に導電性を付与させ、好ましい高いインピーダンス温度係数を得ることができる。この相溶性導電付与剤としては、上記のようにフェノール化合物のルイス酸金属塩あるいはルイス酸金属のヨウ化物が好ましく、これらはアミド基に対して相溶性を有している。ヨウ化物は電気陰性度の弱いヨウ素をアニオンとするため、その安定化にはイオン性の高いルイス酸金属イオンの方が、安定化作用は高いと考えられる。なかでも亜鉛イオンは、酸性の強いルイス酸金属イオンとしての働きをする。アミド基はこのルイス酸金属イオンに対して、親和性を有し配位結合を形成する。ここでの導電性は、ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤がポリアミドであるナイロン 1 2 に良く相溶するのに加えて、ルイス酸金属イオンにアミド基が配位して、プロトン伝導をうまく進めるためであると思われる。よってこのインピーダンス温度特性は、直流成分電界下でも電解や分極による経時変化が少ない優れた寿命特性を示す。

【0011】熱劣化によるポリアミドの分解時には、アミド基の分解で生成したカルボン酸がルイス酸金属イオンと反応し塩を形成する。即ち、ルイス酸金属イオンはカルボン酸に捕獲され、濃度低下を起こす。アミド基の分解で生成した一方のアミノ基もルイス酸金属イオンに配位結合してアンミン金属イオンを生成する。本発明の高分子感温体では、このような原因で不足したルイス酸金属イオンを補充するために、難溶性ルイス酸金属イオン発生剤と一緒に混入されている。この難溶性ルイス酸金属イオン発生剤は、ナイロン 1 2 マトリクスに対し難溶性であり、アミドの熱分解によって徐々に生じるルイス酸金属イオンの不足を補い、感温特性を高寿命に保つ。

【0012】この難溶性ルイス酸金属イオン発生剤としては、粒子状、ウイスキー状、フレーク状などの種々の形状があるが、温度ヒューズ機能の要求から、高分子感温体は熱熔融粘度が低いことが重要で、この点からできるだけ微粒状に分散されることが重要である。具体的な材料として、この難溶性ルイス酸金属イオン発生剤には上記の金属カルボン酸塩、金属水酸化物および燐酸金属

塩よりなる群から選ばれる化合物の粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下の超微粒子が好ましく、ナイロン12組成物中で難溶性であり微粒子状に分散され、微粒子とナイロン12マトリクスとの界面でルイス酸金属イオンが不足すると微量可溶化され、ルイス酸金属イオンを少しずつ発生する。この難溶性ルイス酸金属イオン発生剤としては、上記の金属カルボン酸塩、金属水酸化物および燐酸金属塩などが、ナイロンに難溶性でかつ耐熱安定効果を有することから望ましい。金属酸化物は、一般に粒子表面が水酸基に覆われており、金属水酸化物と同様の作用を有し、ナイロン12マトリクスとの界面からルイス酸金属イオンを発生する。

【0013】本発明の高分子感温体はまた、温度ヒューズ機能としての鋭い融点を有するとともに、金属線電極間が熔融時に容易に電氣的に短絡することも必要とされている。この点からも上記微粒子の粒径の細かさや分散性が必要となる。ルイス酸金属イオンとして亜鉛イオンは上記のように特に好ましい金属イオンであるが、作用のアナロジーとして、生体内で亜鉛イオンは亜鉛酵素触媒としてトリリン酸の縮重合体であるDNA、RNAの重合触媒(DNAポリメラーゼ)として作用しており、一方リン酸はポリアミド・ポリペプチドの重合触媒作用を有するという関係がある。これらの関係に類似して、この高分子感温体中でも同様の相互作用をして熱安定性や導電性を高寿命にしているとも考えられる。

【0014】一方、熱安定性ナイロン12組成物がナイロン12よりガラス転移点が $30^\circ\text{C}$ 以上低いポリアミド変性体を10~50重量%含む構成では、熱安定性ナイロン12組成物中に含まれるポリアミド変性体が低温で柔軟であるため、低温部( $0\sim 30^\circ\text{C}$ )のインピーダンス温度特性が高感度に改善される。好ましいポリアミド変性体として、繰り返し単位中にN-アルキル置換アミド基あるいはN-アルコキシ置換アミド基を有する重合体ナイロンn(n: 8以上の数字)は、吸湿性も低減され、湿度依存性が少なくなるというさらに好ましい効果がある。この置換基成分の比率10~50モル%は、ガラス転移点と融点の関係より好ましい比率である。また、熱安定性ナイロン12組成物がヒドロキシ安息香酸エステル構造単位を有する化合物を含有する構成でも、可塑化作用によりガラス転移点を下げると共に、上記と同様吸湿特性も低減できる。

【0015】さらに、本発明の高分子感温体は、上記のようにルイス酸金属イオンとしてニッケル、クロムおよび亜鉛よりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属のイオンであることが好ましく、前記高分子感温体に接触し正の電界が印加される側の金属線電極としては、前記ルイス酸金属と同一の金属元素を少なくともその表面に有する構成によって、電極のイオン化による特性変化への影響が調整され、これによって耐熱寿命特性はさらに改善される。

【0016】本発明の高分子感温体の製造方法において、前記難溶性ルイス酸金属イオン発生剤と、前記ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤との共沈粉体は、その生成過程で微粒子が生成・沈降する際に共沈することにより、非常に微粒状の難溶性ルイス酸金属イオン発生剤を生成でき、この後の樹脂混練過程でナイロン樹脂中での微粒状分散が容易に行われるという大きな特徴がある。例えば、その一例の亜鉛塩として、 $\text{ZnI}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ のような化学量論的な化合物が知られているが、このような化学量論組成でない共沈粉体も本発明に用いる望ましい材料で、例えば $\text{ZnO}$ や $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を $\text{ZnI}_2$ と共沈させた粉体は本発明に有効な材料である。

【0017】

【実施例】次に、実施例を用いて本発明を説明する。本発明の高分子感温体は、酸化防止剤として亜燐酸エステルを含有する熱安定性ナイロン12組成物中に、難溶性ルイス酸金属イオン発生剤と、前記ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤とを含み、前記ナイロン12組成物中で前記ルイス酸金属イオンにアミド基が配位した構成を有する。このナイロン12組成物100重量部中に加えられる上記の各種添加剤は、それぞれおよそ15重量部以下で、酸化防止剤は0.2~3.0重量部程度、導電付与剤は1~8重量部程度である。無機金属化合物のような添加剤にあつては、比重の大きさとポリマーへの溶解性ならびに粒度によって、添加量はその比重倍程度あるいはそれ以上にしばしば必要になるが、その適量は業界で一般的に良く知られている。

【0018】この高分子感温体用の高分子組成物は、各添加材料をナイロンペレットとミキサーにて混合した後、二軸押し出し機によって混練され、添加剤がよく分散された均一な組成のナイロン12組成物としてペレット状にて取り出される。これをシート状にして銀ペイントで電極を取り出し、そのインピーダンス温度特性を測定すると、図1に示すような体積固有インピーダンスの温度依存性が得られる。図1で(a)は、酸化防止剤として亜燐酸エステルを含有する熱安定性ナイロン12組成物中に、難溶性ルイス酸金属イオン発生剤と、前記ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤とを含んだ高分子感温体の特性の一例である。一方(b)は、ポリママトリクスであるナイロン12に上記のようにポリアミド変性体を加え、低温部の温度特性を改善した温度特性の一例を示す図である。このポリアミド変性体の具体的な材料として、ナイロン12、ナイロン11をベースとしたN-アルキル置換アミド、エーテルアミド、エステルアミドなどの共重合体が適している。

【0019】次に、この高分子感温体を用いて図2に示すような感熱ヒータ線6が構成される。その構造の一例として、図のように芯糸1上に、内巻金属線電極2、高分子感温体層3、外巻金属線電極4、絶縁外被5が順次

形成されて構成される。内巻、外巻の金属線電極の何れかがヒータ線としても兼用され、一本で温度センサとヒータの両機能を果たす。この金属線電極としては、ヒータ容量によりその導電率から材料が選択されるが、本発明の金属線電極としては導電率の高い銅をコア材として、アルミニウム被覆銅線、亜鉛被覆銅線、ニッケル被覆銅線、クロム被覆銅線などの被覆銅線のほか、真鍮、Cu-Zn合金などの材料が好ましい。次に本発明の具体的実施例を示す。

【0020】【実施例1】ナイロン12（100重量部）に対し、テトラフェニルテトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラフォスファイトよりなる亜磷酸エステル系酸化防止剤0.5重量部とフェノール系酸化防止剤（イルガノックス1010、チバガイギー社製）0.5重量部とを含有する熱安定性ナイロン12組成物ペレットと、難溶性ルイス酸金属イオン発生剤としての水酸化亜鉛とリン酸亜鉛の共沈微粒子（平均粒径600ミリミクロン）3重量部と、ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤としてのヨウ化亜鉛粉末3.5重量部とをヘンシルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて混練し、添加剤がよく分散された均一な組成のナイロン12組成物としてペレット状にて取り出した。これを大きさ8cm×8cm、厚さ1mmのシート状に熱プレスした後、アクリル樹脂系銀ペイントを塗布して電極を取り出し、AC100V、50Hzの電界を印加してインピーダンス-温度特性を測定した。これによって、図1の曲線aに示す体積固有インピーダンスの温度依存性が得られた。

【0021】次に、この高分子感温体を用いて感熱ヒータ線を構成するために、図2のように1500デニールの芳香族ポリエステル芯糸1上に、リボン銅線よりなる内巻金属線電極2、上記の高分子感温体層3、亜鉛メッキ銅線よりなる外巻金属線電極4、耐熱ポリ塩化ビニルよりなる絶縁外被5を順次形成して感熱ヒータ線6を構成した。この感熱ヒータ線6を120℃にて、100V半波の電界を印加しながら（金属線電極4側に正の電界が印加される）耐熱寿命試験をしたところ、1000時間後に初期の温度特性とのズレが4℃というきわめて優れた耐熱特性が得られた。この感熱ヒータ線6を電気カーペット本体内に配線・接着し、外巻金属線電極を発熱線として用いて電気制御回路に接続し一線式の電気カーペットを動作させたところ、優れた温度制御ができた。

【0022】【実施例2】ナイロン12（70重量部）と繰り返し単位中にN-ヘキシル置換アミド基を約40モル%含むナイロン12変性体（30重量部）に対し、トリス（2-エチルヘキシル）フォスファイト0.3重量部とトリフェニルフォスファイト0.3重量部とよりなる亜磷酸エステル系酸化防止剤、およびフェノール系酸化防止剤（イルガノックス1010、チバガイギー社製）とを含有する熱安定性ナイロン12組成物ペレット

と、難溶性ルイス酸金属イオン発生剤としての水酸化亜鉛と安息香酸亜鉛との共沈粒子（共沈組成重量比：1/1、平均粒径300ミリミクロン）2重量部と、ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤としてのヒドロキシ安息香酸亜鉛3重量部とをヘンシルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて混練し、添加剤がよく分散された均一な組成のナイロン12系組成物としてペレット状にて取り出した。これを大きさ8cm×8cm、厚さ1mmのシート状に熱プレスした後、アクリル樹脂系銀ペイントを塗布して電極を取り出し、そのインピーダンス-温度特性を測定した。これによって、図1の曲線bに示す体積固有インピーダンスの温度依存性が得られた。

【0023】次に、この高分子感温体を用いて感熱ヒータ線を構成するために、図2のように1500デニールの芳香族ポリエステル芯糸1上に、リボン銅線よりなる内巻金属線電極2、上記の高分子感温体層3、亜鉛メッキ銅線よりなる外巻金属線電極4、耐熱ポリ塩化ビニルよりなる絶縁外被5を順次形成して感熱ヒータ線6を構成した。この感熱ヒータ線6を120℃にて、100V半波の電界を印加しながら（金属線電極4側に正の電界が印加される）耐熱寿命試験をしたところ、1000時間後に初期の温度特性とのズレが6℃というきわめて優れた耐熱特性が得られた。この感熱ヒータ線6を電気カーペット本体内に配線・接着し、外巻金属線電極を発熱線として用いて電気制御回路に接続し一線式の電気カーペットを動作させたところ、優れた温度制御ができた。

【0024】【実施例3】湿式法により、難溶性ルイス酸金属イオン発生剤としての水酸化亜鉛と、リン酸亜鉛と、ルイス酸金属イオンを含む相溶性導電付与剤としてのヨウ化亜鉛との3種混合の共沈粉体（共沈組成重量比：3/1/4、平均粒径300ミリミクロン）を生成させ、乾燥させた。次いで、ナイロン12（100重量部）に対し、テトラフェニルテトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラフォスファイトよりなる亜磷酸エステル系酸化防止剤0.5重量部とフェノール系酸化防止剤（イルガノックス1010、チバガイギー社製）0.5重量部と上記共沈粉体（平均粒径600ミリミクロン）7重量部とをヘンシルミキサーにて混合し、二軸押し出し機にて混練し、ナイロン12組成物としてペレット状にて取り出した。そのペレットは、上記添加剤がよく分散された押し出し特性のよい均一な組成であった。この樹脂ペレット中の各種添加剤の分散状態を電子顕微鏡により観察したところ、一次粒子にまで細かく分散されていた。上記ペレットを大きさ8cm×8cm、厚さ1mmのシート状に熱プレスした後、アクリル樹脂系銀ペイントを塗布して電極を取り出し、AC100V、50Hzの電界を印加してインピーダンス-温度特性を測定した。その測定値は、60℃で $7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ で40～100℃の温度範囲でサーミスタB定数は8000Kであった。

【0025】次に、この高分子感温体を用いて、実施例2と同様に感熱ヒータ線を構成した。この感熱ヒータ線6を120℃にて、100V半波の電界を印加しながら耐熱寿命試験をしたところ、1000時間後に初期の温度特性とのズレが4℃というきわめて優れた耐熱特性が得られた。また、この感熱ヒータ線6を20cmの長さに切断し、恒温炉内にセットし感熱ヒータ線を発熱させながら1℃/分の昇温速度で温度上昇させて、温度ヒューズ機能を確認める熱溶断テストをしたところ、炉内温度160℃、感熱ヒータ線表面温度172℃にて、再現性良く安定な溶断特性を示し、安全性が確認された。

【0026】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、1)優れた耐熱性のほか、2)高いサーミスタB定数、および3)直流分極による経時変化をしない、というきわめて高い要求を満たす優れた温度センサ材料としての高分子感温体をうることができる。また、ポリアミド変性体を

ナイロン12と一緒にポリママトリクスとして用いることにより、高分子感温体の低温特性を改善することができる。さらに、本発明によれば、耐熱寿命特性の改善された感熱ヒータ線を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

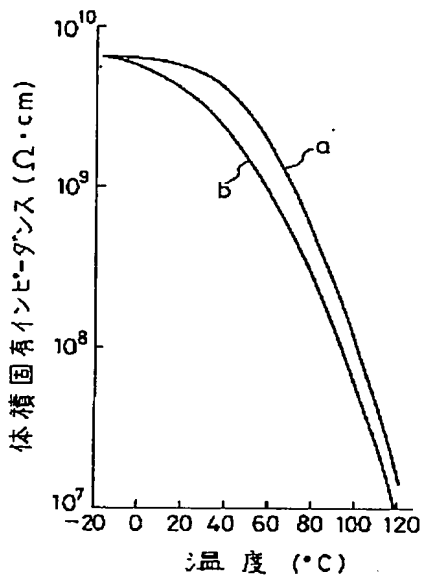
【図1】本発明の実施例における高分子感温体の体積固有インピーダンスの温度特性を示す図である。

【図2】本発明の高分子感温体を用いた感熱ヒータ線の構造の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 芯糸
- 2 内巻金属線電極
- 3 高分子感温体層
- 4 外巻金属線電極
- 5 絶縁外被
- 6 感熱ヒータ線

【図1】



【図2】

